

Der vorliegende Beitrag wurde beim Deutschen Studienpreis 2022 mit dem 1. Preis in der Sektion Natur- und Technikwissenschaften ausgezeichnet. Er beruht auf der 2021 an der Universität Konstanz eingereichten Dissertation „Polyethylene – Like Building Blocks from Plant Oils for Recyclable Polymers Nanocrystals and Ion-Conductive Materials“ von Dr. Manuel Häußler.

Kunststoffe: Von gefeierten Stars zum Umweltproblem

Spätestens ab den 1950er-Jahren waren Kunststoffe die gefeierten Stars der Materialwelt und haben eine neue Ära unseres alltäglichen Lebens eingeleitet. Sie waren ein Zeichen für Fortschritt und Wohlstand. Eine unglaubliche Vielfalt an Produkten wurde fortan aus Kunststoffen hergestellt, da diese sich als besonders robust erwiesen, gestalterische Freiheit in Form, Farbe und Haptik boten und zusätzlich äußerst günstig sowie deutlich leichter als andere Materialien waren. Ein einzigartiges Portfolio an Materialeigenschaften, das gute Gründe lieferte, um in den kommenden Jahrzehnten enorme Mengen dieser „Wundermaterialien“ für alle möglichen Einsatzzwecke herzustellen. Von den ersten Nylonstrümpfen über die ikonischen orangen Haushaltsgeräte der 1970er-Jahre bis hin zu verschiedenen Tonträgern wie Schallplatten, Kassetten und CDs: Kunststoffe waren über viele Jahrzehnte fester Teil der Kultur und die Euphorie ihnen gegenüber schien grenzenlos.

Schnitt. Das 21. Jahrhundert. Kunststoff, oder umgangssprachlich „Plastik“, hat sich beinahe zum Unwort entwickelt. Von ‚Zero waste‘-Läden über Hersteller, die mit der Reduktion von Kunststoffen in ihren Produkten werben. - die einst von Kunststoffen verdrängten Materialien erleben eine „grüne“ Renaissance im Marketing.

Wie konnte es zu diesem bemerkenswerten Sinneswandel kommen?

Studien berechnen, dass seit den 1950er-Jahren über acht Milliarden Tonnen an Kunststoffen produziert wurden. - eine Zahl, die aufgrund ihrer Größe keinen anschaulichen Vergleich zulässt. Sie übersteigt beispielsweise die Masse aller Menschen und Tiere, die momentan auf der Erde leben. Rund 80 % dieser bisher hergestellten Kunststoffe wurden zu Abfall, er landete auf Mülldeponien oder durch unkontrollierte Verschmutzung in der Umwelt. Die desaströsen Folgen sind bekannt: Dokumentationen berichten mit eindrücklichen Bildern über den Verbleib der enormen Mengen dieser Abfälle in der Natur. Sogar in unseren Körpern finden wir Kunststoffe in Form von Mikroplastik. Doch nicht nur die direkte Verschmutzung durch Kunststoffabfälle ist ein großes Problem. Auch in unserer fortschrittlichen

Abfallwirtschaft gelangt ein erheblicher Teil der gesammelten Abfälle als klimaschädliches CO₂ aus der Müllverbrennung in die Natur. All diese Erkenntnisse haben mittlerweile in der Öffentlichkeit zu einem Problembewusstsein bezüglich der Kunststoffkrise geführt, welche nun als eine der größten Herausforderungen für den Planeten angesehen wird.

Doch warum fällt es uns trotz wachsenden Bewusstseins so schwer, grundsätzlich etwas an diesem Problem zu ändern?

Kunststoffe und Recycling: Der Platzhirsch Polyethylen

Wenn man sich einen Überblick über die Welt der Kunststoffe, Polymere im Fachjargon, verschaffen möchte, erfährt man vor allem eins: Sie ist äußerst komplex. Durch die jahrzehntelange Weiterentwicklung und Spezialisierung gibt es mittlerweile Tausende Kunststoffe. Betrachtet man jedoch die häufigsten Anwendungen von Kunststoffen, so werden für diese nur wenige unterschiedliche, dabei jedoch sehr vielseitige Kunststoffe eingesetzt. Für einen ökologischeren Umgang mit Kunststoffen ist es daher besonders sinnvoll, zunächst an nachhaltigeren Alternativen für diese Allzweckkunststoffe zu arbeiten.

Die bedeutendste Klasse stellen hierbei unangefochten Polyolefine dar, die rund die Hälfte aller derzeit neu hergestellten Kunststoffe ausmachen. So werden beispielsweise jährlich über 100 Millionen Tonnen des weltweit meistverwendeten Polymers Polyethylen hergestellt, Tendenz weiterhin steigend. Dieser enorme Bedarf lässt sich auf die bemerkenswerten Eigenschaften des Materials zurückführen: Polyethylen ist sowohl mechanisch als auch chemisch sehr robust, gut verarbeitbar, wasserabweisend, elektrisch isolierend, temperaturbeständig und lässt sich äußerst effizient herstellen. Diese einzigartigen Eigenschaften ermöglichen dessen vielseitigen Einsatz beispielsweise im Bauwesen, verschiedenen Medizinanwendungen, diversen elektrischen Geräten, der Gas- und Trinkwasserversorgung oder auch dem Fahrzeugbau. Betrachten wir also die reinen Materialeigenschaften, so ist Polyethylen kurz zusammengefasst ein wahrer Alleskönner. Genau hier liegt nun die Herausforderung für neue Allzweckkunststoffe: Um überhaupt für die gleichen Anwendungen infrage zu kommen, müssen sie sich zunächst in dieser Kernkompetenz gegen den Platzhirsch Polyethylen behaupten. Dies gelang seit der Markteinführung von Polyethylen in den 1950er-Jahren jedoch keinem der Herausforderer, was Alternativkunststoffe in zahlenmäßig irrelevante Nischenanwendungen drängte.

Durch seine Herstellung aus Erdöl, die geringe stoffliche Recyclingquote und die komplett fehlende Abbaubarkeit in der Natur, ist Polyethylen jedoch mit unseren ökologischen Ansprüchen nicht mehr vereinbar und eine Alternative wird dringend gebraucht.

Was muss ein moderner Kunststoff leisten?

Neben den Materialeigenschaften und der Wirtschaftlichkeit sollte ein moderner Kunststoff nach heutigem Verständnis ein deutlich umfangreicheres Portfolio besitzen und beispielsweise möglichst ressourcenschonend und unbedenklich für die Umwelt sein.

Um einen transparenten Blick auf den gesamten Lebenszyklus eines Kunststoffs zu ermöglichen, verwendet man sogenannte Life Cycle Assessments oder Ökobilanzen, die man sich wie eine ausführliche Pro-contra-Liste vorstellen kann. Auf den ersten Blick wirken viele Biokunststoffe oder pflanzliche Materialien wie eine „grüne“ Alternative zu konventionellen Kunststoffen. Doch hier steckt der Teufel im Detail. Bei Berücksichtigung aller Aspekte im Lebenszyklus eines Materials können die Bilanzen schnell beeinträchtigt werden. Zum Beispiel kann ein hoher Düngereinsatz, Wasserverbrauch oder eine energieineffiziente Herstellung des Materials selbst zu einer schlechten Ökobilanz führen. Auch schlechtere Materialeigenschaften können sich in der Ökobilanz stark negativ zu herkömmlichen, erdölbasierten Polymeren auswirken. Man stelle sich zum Beispiel eine Folie vor, die um ein Vielfaches dicker sein muss, um vergleichbare Eigenschaften aufzuweisen, und somit für die gleiche Anwendung einen deutlich höheren Materialeinsatz erfordert. Man erkauft sich bei Alternativmaterialien demnach wünschenswerte Eigenschaften, wie beispielsweise die Abbaubarkeit in der Natur, oft mit deutlichen Abstrichen an anderer Stelle.

Chemisches Recycling – ein Ausweg?

Es stellt sich nun die Frage, wie ein neuer Kunststoff dann überhaupt eine deutliche Verbesserung gegenüber Polyethylen darstellen kann. Die Antwort lautet ganz klar: Recycling. Hier gibt es in der Kunststoffnutzung, besonders bei Polyolefinen wie Polyethylen, das mit Abstand größte Verbesserungspotenzial. Selbst in Deutschland, als einer der führenden Recyclingnationen weltweit, verbrennen wir jährlich noch immer rund die Hälfte aller Kunststoffabfälle. Tatsächlich ist dieser erschreckend hohe Anteil aber zunächst nicht in der Natur der Kunststoffe begründet. So lässt sich reines Polyethylen vielfach ohne Qualitätsverlust neu einschmelzen und umformen,

man spricht hierbei von mechanischem Recycling. Die Probleme entstehen erst in der realen Abfallwirtschaft, da der Inhalt eines gelben Sacks bzw. einer gelben Tonne natürlich nicht nur aus farblosem, sortenreinem Plastik besteht. Zwar gibt es technische Fortschritte, Kunststoffabfälle sortenrein zu trennen, jedoch verbleiben Farbstoffe, Additive oder Füllmaterialien fest im Material selbst. Da Kunststoffe hoch angepasste Materialien für ihre jeweilige Anwendung sind, reicht schon eine Durchmischung unterschiedlicher Polyethylen-Sorten aus, um das Recyclingpotenzial dieser Stoffströme stark einzuschränken. Diese hochwertigen Kunststoffe können beispielsweise oft nur noch als Beimischung in Asphalt verwendet werden und gehen dem Kunststoffkreislauf somit verloren.

Neben ergänzenden regulatorischen Maßnahmen, wie z.B. Pfandsystemen, wird als Ausweg aus dieser Sackgasse das sogenannte chemische Recycling diskutiert. Hierbei wird das Polymer, das man sich als eine sehr lange Molekülkette vorstellen kann, durch chemische Verfahren wieder in seine kurzen Ausgangsstoffe gespalten. Diese kleineren Fragmente lassen sich nun leicht von Fremdstoffen abtrennen, aufreinigen und wieder zu neuem Kunststoff verarbeiten. Dieser chemische Recyclingansatz ist dabei jedoch stark von der chemischen Natur des jeweiligen Materials abhängig und daher nicht für alle Kunststoffe gleichermaßen geeignet. So lässt sich das vielversprechende Verfahren für einige spezielle Kunststoffe, wie z.B. PET, bereits erfolgreich anwenden.

Seit einigen Jahren wird dieser Weg auch für Polyethylen mit der sogenannten Pyrolyse verfolgt. Allerdings sind durch die hohe chemische Stabilität des Polyethylens sehr hohe Temperaturen von über 600 °C und folglich viel Energie nötig, um die Spaltung der Polymerkette zu erzwingen. Dies limitiert die Selektivität des Prozesses und man erhält ein breites Produktgemisch, welches fossilem Erdöl ähnelt. Circa 10 % dieses Gemischs sind Ethylen, der ursprüngliche Baustein für Polyethylen, der prinzipiell für die Herstellung von neuem Kunststoff verwendet werden könnte. Durch den geringen Anteil im Gesamtgemisch könnte dies den Prozess jedoch wirtschaftlich nicht tragen, weshalb das komplette Produkt stattdessen als partieller Ersatz für fossiles Erdöl in der petrochemischen Industrie eingesetzt wird. Auch dieser Ansatz kann somit nicht zu einem geschlossenen Kunststoffkreislauf beitragen und es bleibt festzuhalten, dass es mit den heutigen Methoden nicht möglich ist, Polyethylen zufriedenstellend zu recyceln.

Auf Augenhöhe mit Polyethylen

Um zu verstehen, wie die typischen Eigenschaften von Polyethylen zustande kommen, lohnt sich der Blick auf die molekulare Struktur. Hier fällt auf, dass das

Material sehr einfach gestrickt ist: Polyethylen ist eine sehr lange, geradlinige Molekülkette, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Im geschmolzenen Zustand ist diese Kette zufällig verknäuelte. Sobald man das Material abkühlt, legen sich gestreckte Segmente dieser Kette geordnet aneinander und das Polymer kristallisiert. Zwischen den kristallinen, harten Bereichen befinden sich weiterhin verknäulte Bereiche, in denen die Ketten ungeordnet und flexibel vorliegen. Die gleichzeitige Anwesenheit und das Verhältnis von kristallinen zu nicht-kristallinen Bereichen verleiht dem Material jeweils seine typischen Eigenschaften. Je nach Art des Polyethylens kristallisieren etwas mehr oder weniger als die Hälfte aller Atome im Polymer auf diese Weise, was starke Auswirkungen auf die Materialeigenschaften hat.

Möchte man nun recycelbare Materialien mit polyethylenartigen Eigenschaften konzipieren, bietet es sich an, das geradlinige Kohlenwasserstoff-Rückgrat von Polyethylen zu modifizieren, wobei die Fähigkeit der Ketten, sich kristallin zu ordnen, erhalten bleiben sollte. Mit diesem Ansatz habe ich in meiner Doktorarbeit an Kunststoffen geforscht, welche neben polyethylenartigen Eigenschaften ein deutlich verbessertes chemisches Recycling und den Abbau in der Natur ermöglichen. Hierfür war es nötig, ein Komplettpaket aus Polymerentwicklung, Herstellung, Verarbeitung und Recycling zu erarbeiten.

Bei der Entwicklung eines solchen Materials muss stets die Vielzahl an Eigenschaften berücksichtigt werden, die sich bereits bei kleinen Modifizierungen des Polymer-Rückgrats gleichzeitig verändern und fein aufeinander abgestimmt werden wollen. Es ist somit wichtig, aus welchen kurzen Polymerbausteinen und zugehöriger Verknüpfungsreaktion man die Polymerkette aufbaut, um dieses diffizile Gleichgewicht an Materialeigenschaften einstellen zu können. Aus Vorarbeiten war bekannt, dass sich hierfür Polymerbausteine anbieten, die aus ertragreichen Pflanzen als nachwachsende Rohstoffe gewonnen werden können, da diese Polyethylen bereits von Natur aus ähneln. Durch Verknüpfung der Bausteine entsteht eine polyethylenartige Kette, bei der die Verknüpfungsstellen im Polymer verbleiben und das Material dadurch beeinflussen.

Besonders die Länge der Kohlenwasserstoffkette im Baustein ist dabei entscheidend, da erst ab einem gewissen Abstand zwischen den Verknüpfungsstellen die charakteristische Polyethylen-Kristallisation überhaupt einsetzen kann. Mit zunehmender Länge des Bausteins wird das resultierende Polymer immer polyethylenartiger, was sich zum Beispiel in wünschenswert höheren Schmelzpunkten manifestiert. Da solche langkettigen Bausteine aber nur bis zu einer Kohlenstoffkettenlänge von 18 kommerziell gut verfügbar sind, habe ich mich als Teil meiner Arbeit damit

beschäftigt, möglichst lange Bausteine auf effiziente, katalytische Weise herzustellen. Es gelang mir dabei, die Kettenlänge zwischen den Verknüpfungsstellen im Baustein auf bis zu 48 zu erhöhen, was erstmalig die Herstellung eines polyethylenartigen Kunststoffes mit einem Schmelzpunkt von deutlich über 100 °C ermöglichte, der somit beispielsweise kochendem Wasser standhielt. Dies stellt einen wichtigen Meilenstein dar, der die polyethylenartigen Kunststoffe dem Original so nahe wie nie zuvor gebracht hat.

Polyethylenartig und mehr?

Trotz der niedrigen Konzentration an Verknüpfungsstellen in der polyethylenartigen Kette bringen diese zusätzliche erwünschte Eigenschaften in das Polymer ein. Durch den Einbau polarer Sauerstoffatome in den Verknüpfungsstellen war es erstmalig möglich einen Polyethylen-artigen Kunststoff ohne spezielle Vorkehrungen über 3-D-Druck zu verarbeiten. Diese industriell vermehrt genutzte Zukunftstechnologie konnte bislang nicht ohne Weiteres mit Polyethylen durchgeführt werden, was eine empfindliche Einschränkung des sonst vielseitig verarbeitbaren Allzweckkunststoffs darstellt. Die geringe Anzahl an polaren sauerstoffhaltigen Gruppen reichte jedoch aus, um die Druckeigenschaften derart zu verbessern, dass der 3-D-Druck nicht nur möglich wurde, sondern die gedruckten Bauteile sogar mechanisch belastbarer waren als konventionelle Spritzgussteile.

Durch Sollbruchstellen in den geschlossenen Kreislauf

Während die zusätzliche Eignung für den 3-D-Druck durch Einbau der Verknüpfungsstellen zwar einen wichtigen Zusatzvorteil darstellt, so ermöglichen sie vor allem eine viel grundlegendere Transformation des Polyethylens: Sie machen es beinahe vollständig recycelbar, ohne Qualitätsverlust. Das bislang größte Problem des weltweit am meisten genutzten Kunststoffes wird dadurch gelöst. Aber wie geht das?

In meiner Arbeit habe ich hauptsächlich polyethylenartige Polyester und Polycarbonate entwickelt, die durch eine sogenannte Polykondensation hergestellt werden. Dabei werden die Polymerbausteine zu einer langen Kette verknüpft, wobei für jeden Verknüpfungsschritt ein kleines Molekül, wie Wasser oder ein Alkohol, entfernt wird. Im Gegensatz zur Herstellung von Polyethylen ist diese Reaktion grundsätzlich umkehrbar, was man sich für ein gezieltes chemisches Recycling zunutze machen kann. Setzt man den Kunststoff nach seinem Einsatz einem Überschuss eben jenes kleinen Moleküls, also z.B. Wasser, aus, kann man den Kunststoff wieder in seine Bausteine spalten, diese aufreinigen und daraus wieder neuen Kunststoff herstellen.

Die Verknüpfungsstellen kann man sich in dieser Betrachtung nun eher wie Sollbruchstellen der Polyethylen-Kette vorstellen.

Durch die Länge der Kohlenwasserstoffkette und die Art der chemischen Verknüpfungsstelle kann man einstellen, dass der Kunststoff im festen Zustand wasserabweisend ist und die Rückreaktion erst durch höhere Temperaturen gezielt eingeschaltet werden kann. Im Vergleich zur energieintensiven Pyrolyse von Polyethylen bei über 600 °C reichen für die polyethylenartigen Kunststoffe bereits deutlich mildere Temperaturen von unter 180 °C aus. Da Wasser bei diesen Temperaturen natürlich verdampfen würde, wird das Recycling unter leichtem Druck durchgeführt. Die Bedingungen sind dabei ungefähr vergleichbar wie in einem Schnellkochtopf in der Küche.

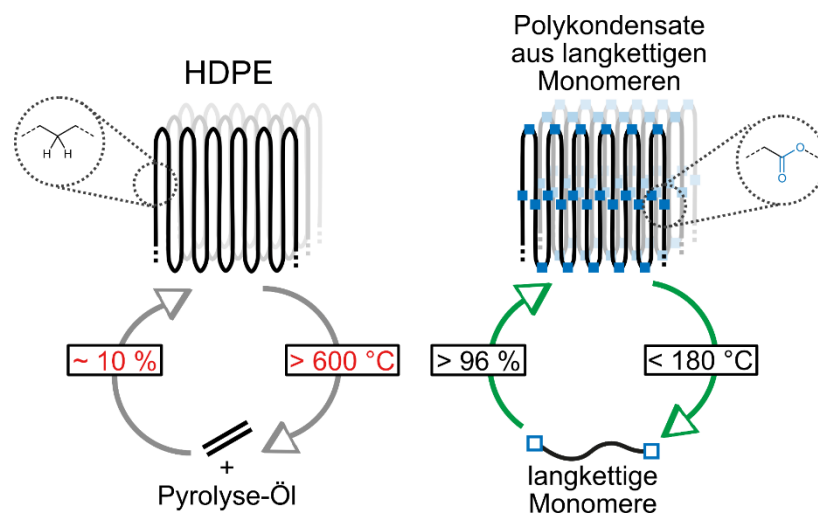


Abbildung 1: Vergleich der Pyrolyse von Polyethylen (links, hier als HDPE) zu erdölähnlichen Produkten und modernen polyethylenartigen Polymeren (rechts), die sich durch Einbau von „Sollbruchstellen“ sehr leicht und selektiv wiederverwerten lassen.

Bedingt durch das chemische Recycling, ergeben sich noch weitere Vorteile: Durch das Spalten der Polymerkette und die Aufreinigung der entstehenden kleinen Bausteine werden auch die zuvor im Material enthaltenen Farb- und sonstigen Fremdstoffe abgetrennt. Dies ermöglicht das Recycling selbst stark gefärbter oder faserverstärkter Kunststoffe, welche dadurch wieder zu neuem, farblosem Kunststoff verarbeitet werden können. Ein weiterer positiver Aspekt: Die Recyclingreaktion funktioniert auch in Anwesenheit von konventionellen Kunststoffen wie Polyolefinen oder PET und lässt somit sogar eine chemische Abtrennung anderer Abfälle, wie sie in der echten Abfallwirtschaft abseits des Labors anfallen, zu.

Ein wichtiger Back-up-Plan – Kunststoffzersetzung in der Natur

Würden wir statt Polyethylen die beschriebenen polyethylenartigen Polykondensate verwenden und vor allem wiederverwenden, würde deutlich weniger Abfall entstehen. Dennoch ist uns allen bewusst, dass selbst in diesem Szenario noch Kunststoffe durch Verschmutzung in der Natur landen könnten. Da Polyethylen mehrere Hundert Jahre in der Natur überdauern und sich somit anreichern kann, sollten moderne Kunststoffe für diesen Fall einen Back-up-Plan bereithalten.

Auch hier liefern die Sollbruchstellen im Polymer-Rückgrat einen entscheidenden Vorteil: über die Reaktion mit Wasser kann der Kunststoff in der Natur langsam gespalten werden und die Spaltprodukte können letztlich von Mikroorganismen verstoffwechselt werden. Hierzu war es nötig, die Abbaureaktion bei Raumtemperatur derart zu kontrollieren, dass sie zwar nach einiger Zeit von allein beginnt, jedoch nicht während der Anwendungsphase. Zu diesem Zweck habe ich einen Ansatz gewählt, bei welchem ein zweites, etwas instabileres polyethylenartiges Polymer dem stabileren beigemischt wurde. Dieses reagierte bereits bei Raumtemperatur langsam mit Wasser zu den kurzen Bausteinen und hinterließ am Ende eine Art „Schweizer-Käse-Struktur“ des stabileren Polymers. Aufgrund der größeren Oberfläche wird die Abbaureaktion daraufhin beschleunigt und der Kunststoff kann sich so besser in der Natur zersetzen. Durch Art und Menge der beigemischten labilen Komponente kann das Abbauverhalten, je nach gewünschter Zeitskala der Anwendung von wenigen Tagen bis vielen Jahren, gezielt eingestellt werden.

... Und nun?

Da sich der in meiner Doktorarbeit entwickelte Ansatz als sehr vielversprechend herausgestellt hat, wird in mehreren Folgearbeiten zurzeit untersucht, wie sich solche Mischungen aus zwei unterschiedlich stabilen polyethylenartigen Polymeren unter realen Bedingungen verhalten, unter anderem befinden sich Proben für Langzeitstudien im Bodensee. Diese Untersuchungen sind wichtig, da der Abbau in der Natur eine komplexe Angelegenheit ist, die aber im Detail verstanden werden muss, um die Umweltverträglichkeit eines Kunststoffs eindeutig nachzuweisen. Ist dies abgeschlossen, ist das Portfolio als echter Polyethylen-Ersatz vollständig.

Das Gesamtkonzept aus polyethylenartigem Material und zugehöriger Recyclingstrategie stieß auf sehr positive Resonanz in der Fachwelt, was es uns ermöglichte die Ergebnisse, im renommierten Journal *Nature* zu veröffentlichen und ein breites Publikum für diese Idee zu begeistern. Daraufhin kam es zu großem Interesse aus der Industrie, was eine kommerzielle Umsetzbarkeit unseres Konzepts

erahnen ließ. Als Konsequenz aus dieser Erfahrung befinde ich mich gerade in der Gründungsphase eines Start-ups, welches sich zum Ziel gesetzt hat, genau diese Technologie auf den Markt zu bringen. Die nötigen Polymerbausteine wollen wir selbst herstellen, aus konventionellem Plastikabfall. Der Kreislauf wäre wahrlich geschlossen.

Literatur:

Häußler, M., Eck, M., Rothauer, D., Mecking, S. *Closed-loop recycling of polyethylene-like materials*. *Nature* **590**, 423–427 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03149-9>